COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 10 AOUT 1896.

PRÉSIDENCE DE M. A. CORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Secrétaire perpétuel** expose à l'Académie les résultats obtenus jusqu'à ce jour au sujet de la SOUSCRIPTION DESTINÉE A ÉLEVER UN MONUMENT A LAVOISIER.

« L'Académie se rappelle que, dans l'année 1894, elle a décidé de prendre sous son patronage une Souscription internationale pour élever un monument à Lavoisier, mort cent ans auparavant. Une Commission générale, composée de membres de l'Institut et de représentants du Gouvernement, du Conseil municipal de Paris et de divers Corps scientifiques, a été constituée.

» Un Comité spécial, composé de

MM. Lœwy, Président annuel de l'Académie des Sciences;
Bertrand et Berthelot, Secrétaires perpétuels de l'Académie des Sciences;
Chauveau, Dehérain, Moissan et Grimaux, Membres de la même Académie,

a été chargé d'organiser cette Souscription.

» M. Moissan a été nommé Secrétaire du Comité et il s'est occupé, depuis cette époque, avec beaucoup de zèle et d'activité, de la Souscription.

» M. Gauthier-Villars a bien voulu accepter les fonctions de Trésorier.

» Ce Comité a adressé, au nom de l'Institut, une lettre imprimée aux Présidents et Doyens des diverses Sociétés scientifiques, Universités et Facultés de France et de l'Étranger.

» Nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie les premiers résultats de la Souscription. Elle a reçu un très favorable accueil, tant en France qu'à l'Étranger, et notre premier devoir est d'adresser des remercîments aux Comités et aux personnes qui ont bien voulu concourir à cette œuvre de glorification de la Science et de l'un de ses enfants les plus illustres.

» La liste des souscriptions encaissées jusqu'à ce jour va être distribuée, sous forme d'un fascicule séparé, aux abonnés des *Comptes rendus de l'Académie*, dans le numéro consacré à la présente séance.

» Nous avons reproduit les souscriptions sous la forme même où elles nous ont été transmises, c'est-à-dire sous une forme individuelle et sous une forme collective. Certains corps nous ont adressé leur souscription en bloc et sans détails; nous la publions telle quelle. D'autres corps ont joint au chiffre total l'indication détaillée des souscriptions personnelles; nous les avons reproduites exactement.

» Voici les résultats les plus généraux :

» L'Académie des Sciences a donné à titre collectif la somme de 2000fr. En outre les Membres de l'Institut ont fourni individuellement des sommes dont le total monte à 4190fr.

L'Académie de Clermont-Ferrand	fr 4239,45
» de Dijon	725,00
» de Montpellier	165,00
» d'Aix	375,45

	fr
La Faculté de Marseille	238,50
La Faculté des Sciences de Caen	158,00
» » Grenoble	707,30
» » Nancy	464,95
Les élèves de l'École de Pharmacie	355,80
L'Association des anciens élèves de l'École Lavoisier	100,00
» » » de Physique et Chimie.	51,50
Le Syndicat central des chimistes et essayeurs de France	3226,00
Divers lycées et collèges	687,00
Écoles normales primaires et instituteurs	413,00
Compagnie du gaz, à Paris	500,00
Compagnie des Glaces de Saint-Gobain	500,00
Solvay et Cie	500,00
Souscriptions recueillies à Saint-Étienne par M. Grand'Eury, correspondant de l'Académie	2119,00
Ville de Blois	500,00
Ville de Clermont-Ferrand	100,00
Chambre de Commerce de Rouen	100,00
Souscriptions recueillies dans le département de l'Aube par M. Pigeon, professeur à la Faculté des Sciences de Dijon	448,45

Alsace.

Société industrielle de Mulhouse	750,00
Souscriptions individuelles	1725,00

Allemagne.

Souscriptions transmises par M. Fresenius, professeur de Chimie, à Wiesbaden	3977,35

Angleterre.

Société Royale de Londres	250,00
M. Lister, président de la Société Royale	250,00
Société chimique de Londres	625,00
Société de l'industrie chimique de Londres	262,55
Université et Faculté de Médecine de Durham	380,00
Société de Physique de Londres	125,00
Société Royale de Dublin	500,00
Trinity College, à Dublin	676,85
Cambridge Philosophical Society	175,00

Autriche-Hongrie.

Université de Buda-Pest	100,00
Facultés des Sciences et de Médecine de Kolozsvar	156,40

Belgique.

	fr
Souscription recueillie par M. L. Henry à l'Université catholique de Louvain	415,50
Souscription de divers savants	230,00

États-Unis d'Amérique.

Souscription recueillie par M. Hinrichs	250,00
Souscription de divers savants	250,00

Grèce.

Université d'Athènes	173,50

Italie.

Comité de Rome	1028,40

Mexique.

Société Antonio Alzate à Mexico	100,00

Pays-Bas.

Souscription recueillie par M. Van t'Hoff	794,00
Souscription de divers savants	166,00

Portugal.

Société des Sciences médicales de Lisbonne	87,70
Élèves de l'École polytechnique de Lisbonne	48,25
Institut industriel de Lisbonne	65,80
Laboratoire municipal de Porto	63,87
Laboratoire de M. Ferreira da Silva	220,48
Institut industriel de Porto	105,72

Roumanie.

Académie de Bucarest	100,00
Divers savants	254,00

Serbie.

Académie royale	1000,00

Suède et Norvége.

Souscription recueillie par l'Académie des Sciences, à Stockholm, sous la direction de M. Nordenskiold	2104,16

Suisse.

Polytechnicum de Zurich	fr 315,00
Université de Zurich	120,00
Souscription recueillie par M. Kronecker, de Berne	250,00
Université de Genève	183,00

» La somme recueillie dès à présent s'élève à 47 553fr,30. Mais la souscription continue et nous avons déjà les promesses de concours nouveaux et considérables. Le Ministre de l'Instruction publique a promis une première souscription de 6000fr. Nous avons des raisons de compter également sur le concours de la Ville de Paris.

» Le général de Tillo, notre Correspondant, nous a annoncé que S. M. l'Empereur de Russie avait bien voulu autoriser l'ouverture de la Souscription Lavoisier dans ses États et s'inscrire en tête de la liste pour une somme de 2000 roubles.

» Tels sont les résultats obtenus jusqu'à ce jour. Ils nous mettent en mesure de procéder à un commencement d'exécution, et nous espérons pouvoir inaugurer le monument d'ici une époque assez rapprochée : nous en avons confié le soin à M. Barrias, sculpteur, Membre de l'Institut. Nous aurons l'honneur de publier, bientôt, une seconde liste de souscription et nous tiendrons l'Académie au courant de l'exécution de l'œuvre qu'elle a pris sous son patronage. » M. B.

CHIMIE MINÉRALE. — *Recherches sur l'acide cyanique*; par M. **Berthelot**.

« 1. La chaleur de formation de l'acide cyanique dissous dans l'eau et sa chaleur de neutralisation par les bases n'ont pas encore été mesurées, en raison de la transformation rapide des dissolutions de cet acide. Cependant j'ai réussi, il y a vingt ans, à déterminer la chaleur de formation du cyanate de potasse par les éléments, en le dissolvant dans l'eau et en traitant la liqueur par l'acide chlorhydrique : ce qui donne lieu à diverses réactions, aboutissant à un état final, tel que la liqueur renferme du chlorure de potassium, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique.

» En étudiant de plus près la succession de ces réactions, j'ai pensé que l'on pouvait en déduire la chaleur même de neutralisation de l'acide cyanique et, par suite, sa chaleur de formation dans l'état dissous.

» 2. Je me suis appuyé sur ce fait bien connu, que les acides faibles combinés aux bases alcalines, à l'état de sels dissous, sont déplacés immédiatement, en totalité ou sensiblement, par les acides forts : ce qui arrive très généralement dans les cas où il ne se forme pas de sels acides. Ceci étant admis, on peut calculer la différence des chaleurs de neutralisation. Pour que le calcul soit tout à fait rigoureux, il serait nécessaire d'opérer dans le calorimètre par la méthode réciproque, c'est-à-dire en opposant tour à tour chacun des deux acides au sel potassique (ou sodique) de l'autre, dans des conditions identiques de dilution et de température. Mais un acide faible ne produit, en général, que des effets thermiques très petits, en agissant sur le sel potassique d'un acide fort, et l'on peut négliger ces effets dans une première approximation. La remarque est essentielle, quand il s'agit d'un acide instable dans sa dissolution aqueuse, et que l'on ne peut, dès lors, opposer au sel potassique de l'acide fort.

» Ceci étant admis, faisons agir divers acides étendus sur le cyanate de potasse dissous : le premier effet de leur action sera de déplacer l'acide cyanique, qui se transformera ensuite. Il s'agit de saisir à l'aide du thermomètre ce premier effet, c'est-à-dire la mise en liberté de l'acide cyanique, et de le distinguer des transformations consécutives.

» 3. En conséquence, j'ai pris $81^{gr},1$ de cyanate de potasse, CAzKO, pur et bien cristallisé, je les ai dissous dans un volume d'eau tel que la liqueur occupât 2^{lit}. J'ai pris ensuite 300^{cc} de cette liqueur, que j'ai mélangés, à 23°, avec 300^{cc} d'acide chlorhydrique ($HCl = 2^{lit}$); de même, avec 300^{cc} d'acide acétique ($C^2H^4O^2 = 2^{lit}$); de même, avec une dose équivalente d'acide borique ($B^2O^3 = 6^{lit}$). J'ai observé la marche du thermomètre, en m'attachant surtout au premier effet.

» I. Celui-ci a pu être observé distinctement, au bout d'une demi-minute à une minute, avec l'acide acétique. La réaction suivante, au bout de ce temps,

$$CAzKO \text{ dissous} + C^2H^4O^2 \text{ dissous} = CAzHO \text{ dissous} + C^2H^3KO^2 \text{ dissous}$$

répondrait à $+ 1^{Cal},05$.

» Pendant la minute suivante, il s'est dégagé seulement $+ 0^{Cal},4$; pendant la troisième minute $+ 1^{Cal},1$, etc. Ces dégagements consécutifs résultent évidemment de réactions étrangères au déplacement même de l'acide cyanique par l'acide acétique. En admettant que le premier dégagement réponde uniquement (ou principalement) au déplacement de

l'acide cyanique, la chaleur de neutralisation de ce dernier sera égale à

$$+13,3 - 1,05 = +12^{\text{Cal}},25.$$

» II. L'expérience similaire, faite avec l'acide chlorhydrique, a produit une transformation beaucoup plus rapide qu'avec l'acide acétique, et telle qu'il n'a pas été possible d'y saisir l'indice certain d'une distinction entre le simple déplacement et la décomposition consécutive. Cependant, calculée telle quelle, elle fournirait pour le déplacement une valeur comprise entre 1^{Cal} et 2^{Cal}; c'est-à-dire pour la chaleur de neutralisation un chiffre compris entre 11^{Cal} et 12^{Cal}.

» III. L'acide borique, au contraire, n'a déterminé aucune réaction sensible avec le cyanate de potasse. La température du mélange a été trouvée $+22°,420$, au lieu de $+22,421$ calculée, et cette température est demeurée ensuite invariable (sauf les effets très petits du refroidissement normal).

» Cette absence de réaction paraît indiquer que l'acide borique ne déplace pas l'acide cyanique, le cyanate de potasse conservant en sa présence la même stabilité qu'en présence de l'eau pure. Si l'on observe que

B^2O^3 dissous + KOH dissoute, en présence de 300 H^2O, dégage.. $+11^{\text{Cal}},6$,

on est autorisé à admettre que la chaleur de neutralisation de l'acide cyanique dissous par la potasse dissoute surpasse cette dernière valeur : ce qui est conforme au résultat observé avec l'acide acétique.

» 4. Nous admettrons donc, comme valeur approchée,

CAzHO dissous + KOH dissoute = CAzKO dissous + H^2O... $+12^{\text{Cal}},2$

» 5. On déduit de là, à l'aide d'un calcul facile, la chaleur de formation de l'acide cyanique par les éléments

C + Az + H + O + Eau = CAzHO dissous .... $+37^{\text{Cal}},0$
CyH dissous + O = CyHO diss.............................. $+61^{\text{Cal}},4$

» La transformation de l'acide cyanique dissous en bicarbonate d'ammoniaque dissous,

CAzHO dissous + $2H^2O$ = $C^2O^4.H^2O.AzH^3$ dissous dégage.. $+24^{\text{Cal}},0$

relation qu'il convient de rapprocher de la chaleur d'hydratation des nitrites. Elle explique la grande instabilité de l'acide cyanique en présence de l'eau.

» 6. Cherchons maintenant à évaluer la chaleur de formation du cya-

nate d'ammoniaque dissous, et, par suite, sa chaleur de transformation en urée.

» Pour y parvenir, je me suis appuyé sur une relation générale, déduite de mes expériences (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXIX, p. 503; 1873), d'après laquelle les sels de potasse (et de soude) des acides faibles, étant mis en dissolution, en présence des sels ammoniacaux des acides forts, sont décomposés immédiatement, avec formation du sel le plus stable possible, c'est-à-dire du sel potassique (ou sodique) de l'acide fort. Cette décomposition se traduit par une absorption de chaleur, égale à l'excès de la différence entre les chaleurs de neutralisation mesurées des sels potassique et ammoniacal de l'acide fort, sur la différence semblable mesurée pour les sels de l'acide faible. Par exemple, entre les chaleurs de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse et l'ammoniaque, la différence est égale à $+1^{\mathrm{Cal}},3$; entre les chaleurs de neutralisation des mêmes bases par l'acide carbonique, la différence s'élève à $+4^{\mathrm{Cal}},4$. D'où résulte un excès de $3^{\mathrm{Cal}},1$. Or, telle est précisément, en fait, la chaleur absorbée, lorsqu'on mélange à équivalents égaux une solution de carbonate de potasse, soit avec le chlorhydrate d'ammoniaque, soit avec l'azotate d'ammoniaque, soit avec le sulfate, soit même avec l'acétate d'ammoniaque.

» Ceci étant posé, j'ai fait l'expérience suivante avec le cyanate de potasse et le chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\mathrm{CAzKO}(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}}) + \mathrm{AzH^3.HCl}(1\ \text{éq.} = 2^{\text{lit}})\ \text{absorbe} : -0,2.$$

» Cette absorption est minime et de l'ordre de grandeur de celles que l'on observe lorsqu'on mélange les solutions des sels stables. Pour en compléter le sens, il faudrait faire l'essai réciproque entre le cyanate d'ammoniaque dissous et le chlorure de potassium; ce qui n'est guère praticable.

» En tout cas, on peut en conclure que la différence entre les chaleurs de neutralisation de l'acide cyanique dissous par la potasse et par l'ammoniaque est voisine de la valeur 1,3 relative à l'acide chlorhydrique. Tout au plus pourrait-on la porter à 1,5.

» De là résulte pour la chaleur de combinaison de l'acide cyanique dissous avec l'ammoniaque

$$\mathrm{CAzHO}\ \text{dissous} + \mathrm{AzH^3}\ \text{dissoute} = \mathrm{CAzHO.AzH^3}\ \text{dissous} : +10^{\mathrm{Cal}},7,$$

» On en conclut la chaleur de formation du cyanate d'ammoniaque dissous par les éléments.

$$\mathrm{C} + \mathrm{Az^2} + \mathrm{H^4} + \mathrm{O} + \text{eau} = \mathrm{CAzHO.AzH^3}\ \text{dissous} : +68^{\mathrm{Cal}},9.$$

» Or la chaleur de formation de l'urée dissoute par les éléments, d'après les expériences que nous avons faites, M. Petit et moi (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6ᵉ série, t. XX, p. 16) était

pour CH^4Az^2O dissoute : $+ 77^{Cal},2$;

il en résulte que le changement du cyanate d'ammoniaque en urée, dans l'état de dissolution, dégage $+ 8^{Cal},3$. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la volatilité de l'acide lévulique;* par MM. **Berthelot** et **G. André**.

« Nos études sur la végétation nous ayant ramenés à l'étude des dédoublements des hydrates de carbone, nous avons été conduits à examiner spécialement l'acide lévulique, $C^5H^8O^3$, l'un des produits les plus simples de ces dédoublements :

$$C^6H^{12}O^6 = C^5H^8O^3 + CH^2O^2 + H^2O.$$

» Nous avons observé divers faits, essentiels à connaître dans l'ordre de nos analyses, et qui concernent la volatilité apparente de ce corps. Nous avons opéré avec un acide rectifié de nouveau, bien cristallisé, très pur d'après son analyse et ses propriétés.

» Le point d'ébullition de l'acide lévulique est indiqué à 239° : ce qui répondrait, d'après les analogies, à une tension de vapeur nulle, ou excessivement petite, à la température ordinaire. Un essai, fait vers 100°, semble confirmer cette induction. En effet, 1^{gr} d'acide lévulique, dissous dans 50^{gr} d'eau et évaporé à sec au bain-marie, au bout de quelques heures, a perdu seulement 1 centième de son poids : ce qui montre qu'il n'est entraîné par la vapeur d'eau qu'en faible proportion.

» Ce produit a été placé dans une cloche, au-dessus de gros morceaux de chaux vive, et l'on a fait le vide à quelques millimètres. On a pesé la matière tous les deux jours. Chaque fois, on prenait soin de laisser rentrer lentement dans la cloche de l'air absolument sec; puis, la cloche étant détachée, on plaçait aussitôt la capsule qui contenait l'acide lévulique dans un appareil de verre complètement clos : la durée de ces opérations ne surpassait pas quelques secondes, de façon à prévenir l'absorption de l'humidité atmosphérique. On pesait le tout; on replaçait la capsule sous la cloche avec les mêmes précautions, et l'on refaisait le vide. En

opérant ainsi, nous avons trouvé que l'acide perdait continuellement de poids, à peu près proportionnellement au temps. Au bout de 14 jours, la perte s'élevait à 9 centièmes.

» Le résidu, brûlé dans un tube à combustion, a fourni

		Composition initiale.
C......	51,07	51,72
H......	6,96	6,89

» On reviendra tout à l'heure sur cette analyse.

» L'expérience a été reproduite à une température ambiante un peu plus élevée (juin–juillet 1896). On a opéré sur quatre échantillons : deux placés dans le vide, l'un sur la chaux vive, l'autre sur l'acide sulfurique concentré ; deux autres, à la pression atmosphérique, avec les mêmes agents dessiccateurs.

» L'acide lévulique s'est également volatilisé, beaucoup plus lentement sous la pression atmosphérique que dans le vide (sans doute à cause de la vitesse inégale de la diffusion des vapeurs), et sensiblement plus vite, dans le vide, en présence de l'acide sulfurique qu'en présence de la chaux vive (sans doute à cause de l'absorption plus rapide des vapeurs par le premier agent).

» Voici quelques nombres. Sur 100 parties initiales, on a retrouvé :

	Vide		Pression ordinaire	
	SO^4H^2.	CaO.	SO^4H^2.	CaO.
Après 2 jours.....	98,65	99,11	99,63	99,75
» 27 »	78,94	83,04	98,1	98,0
» 59 »	45,05	63,79	97,4	96,8

» L'analyse des produits restants est surtout digne de remarque. Ces produits sont cristallisés, mais en apparence partiellement liquéfiés. Ils renfermaient

	Vide	
	SO^4H^2.	CaO.
C........................	50,10	50,77
H........................	7,09	6,98

» Les trois analyses que nous venons d'exposer concordent à montrer que le produit volatilisé n'avait pas la même composition que le produit resté dans la capsule : ce dernier, préparé sur la chaux, renfermait 1,62 de carbone en moins et 0,20 d'hydrogène de plus.

» Préparé sur SO^4H^2, il renfermait 0,95 de carbone en moins; 0,09 d'hydrogène en plus. La différence était déjà marquée dans le même sens au bout de 14 jours.

» Ces résultats répondraient aux rapports suivants :

Avec CaO.	$C^5H^8O^3 + \frac{1}{4}H^2O$
Avec SO^4H^2.	$C^5H^8O^3 + \frac{1}{7}H^2O$

» En d'autres termes, l'acide lévulique tend à se partager en deux portions d'inégale composition. La portion la plus volatile, formant à peu près la moitié du produit total, répond à $C^5H^8O^3 - \frac{1}{4}H^2O$, avec l'acide sulfurique; c'est, si l'on veut, un mélange d'une partie de l'anhydride connu, $C^5H^6O^2$, et de trois parties de l'acide, $C^5H^8O^3$, mélange qui se serait volatilisé, en réalité, à la température ordinaire.

» Mais la composition du résidu n'est pas moins remarquable. En effet, l'eau excédante qu'il renferme ne saurait être regardée comme chimiquement libre; car, dans ce cas, l'acide sulfurique et la chaux auraient dû l'absorber, de préférence même à l'acide lévulique. On doit admettre que cette eau est en réalité entrée en combinaison et qu'elle tend à former un acide $C^5H^{10}O^4$ (dioxyvalérique). Cet acide d'ailleurs, de même que l'acide lévulique, est un acide acétonique, et de tels acides ont une tendance bien connue à éprouver une déshydratation partielle.

» L'acide lévulique représenterait le premier anhydride, lactone ou olide, de cet acide dioxyvalérique : anhydride doué lui-même de propriétés acides et susceptible de fournir un second anhydride ou olide, $C^5H^6O^2$. C'est ici le lieu de rappeler que l'acide glyoxylique a été regardé tantôt comme répondant à la formule d'un acide dioxyacétique, $C^2H^4O^4$, tantôt comme répondant à la formule $C^2H^2O^3$. Les analyses que nous en avons faites avec M. Matignon (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXVIII, p. 140) répondaient à

$$C^2H^2O^3 + 0,787\,H^2O.$$

c'est-à-dire à un acide partiellement déshydraté. Nos recherches sur l'acide humique (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XXV, p. 371, 410) ont mis en évidence des résultats du même ordre. Ils sont susceptibles d'offrir une grande importance dans les phénomènes de la végétation. »

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les réactions exercées à froid entre l'acide phosphorique et l'éther, en présence de l'eau. — Coefficients de partage.* Note de MM. **Berthelot** et **G. André**.

« 1. L'étude de la réaction des acides et celle de l'acide phosphorique en particulier, sur les sucres, nous a conduits à l'emploi des coefficients de partage entre l'eau et l'éther, pour définir et doser les produits de cette réaction : conformément à la méthode générale, découverte par l'un de nous, pour la définition des corps dissous, d'après les lois qui président à leur partage entre deux dissolvants [*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVI, p. 396 (en commun avec M. Jungfleisch) et 408; 1872].

» En cherchant à définir ces coefficients pour l'acide phosphorique, nous avons observé des faits intéressants, qui témoignent de la formation de certains composés secondaires entre cet acide et l'éther, et qui méritent d'être signalés, en raison de l'existence de phénomènes analogues avec beaucoup d'autres corps.

» 2. Exposons d'abord les observations faites avec des dissolutions suffisamment étendues pour qu'il n'y ait lieu d'en envisager que les deux dissolvants. Nous avons pris une liqueur renfermant 40^{gr} environ d'acide phosphorique réel, PH^3O^4, dissous dans une quantité d'eau telle que le volume total s'élevât à 420^{cc}, c'est-à-dire représentant un acide dissous dans 11 fois son poids d'eau.

» L'éther destiné aux essais doit être soigneusement débarrassé d'alcool, la présence de ce dernier faisant intervenir un quatrième corps dans les questions de partage et les troublant profondément. Après lavages réitérés à l'eau et dessiccation par la chaux vive, on rectifie l'éther à température fixe. Puis on le lave de nouveau; ce qui a en outre pour résultat de le saturer d'eau, de façon à l'empêcher d'enlever une partie de ce composé à la dissolution.

» Cela fait, on place un volume déterminé de la dissolution d'acide phosphorique, 30^{cc} par exemple, dans un long tube gradué, permettant d'apprécier le dixième de centimètre cube. On y ajoute un volume d'éther déterminé, égal au volume de la solution aqueuse, ou à la moitié de ce volume par exemple. On bouche le tube, on agite vivement pendant un temps suffisant, puis on sépare l'éther avec soin, en évitant toute évaporation. On en prend un volume bien déterminé. On le verse dans un vase à

précipité, contenant une certaine dose d'eau, et l'on dose l'acide phosphorique à l'aide d'une solution de potasse au titre convenable ($\frac{1}{20}$ d'équivalent par litre) et en employant comme colorant la phtaléine. On divise le poids ainsi obtenu par le volume de l'éther employé dans l'analyse : ce qui donne le poids d'acide contenu dans un centimètre cube.

» D'autre part, on prélève sur la liqueur aqueuse surnagée par l'éther (et saturée de ce corps) 5^cc que l'on étend avec de l'eau, de façon à former 50^cc. On prend 10^cc de ce mélange que l'on titre avec une solution de potasse, convenablement concentrée.

» On déduit du résultat le poids d'acide phosphorique contenu dans 1^cc de la liqueur aqueuse primitive. Le rapport entre ce poids et celui qui était renfermé dans 1^cc d'éther constitue le coefficient de partage, relatif à la concentration employée.

» On reprend alors ce qui reste de la liqueur aqueuse déjà traitée par l'éther et on l'agite une seconde fois avec un nouveau volume du même éther, etc. ; ce qui fournit une seconde valeur du coefficient de partage. La concentration n'ayant pas été modifiée sensiblement, en raison de la faible quantité d'acide phosphorique enlevée par le premier traitement, ce coefficient se rapporte à des données sensiblement identiques au premier. De même, une troisième fois, etc.

» La liqueur aqueuse saturée d'éther contenait, en définitive, dans

1^cc .... 0^gr,0886 PH^3O^4

» La liqueur éthérée dans

1^cc .... 0^gr,00033 PH^3O^4

» Ce dernier dosage, en raison de la petitesse des chiffres observés, doit être regardé seulement comme approximatif. Le coefficient de partage qui en résulterait serait $\frac{1}{2700}$.

» Dans une autre opération faite avec une solution acide cinq fois aussi concentrée, on a obtenu

Liqueur aqueuse....................	1^cc = 0^gr,434
Liqueur éthérée....................	1^cc = 0^gr,00015
Coefficient de partage..............	$\frac{1}{2900}$

» En résumé, à partir de 0^gr,434 par centimètre cube, une solution aqueuse d'acide phosphorique ne cède à l'éther avec lequel on l'agite qu'une dose d'acide insignifiante.

» Réciproquement, une dissolution éthérée d'acide phosphorique renfermant une dose considérable de cet acide, telle que celles qui vont être signalées, étant agitée avec son volume d'eau, lui abandonne sensiblement en totalité l'acide phosphorique qu'elle contient.

» Je rappellerai que j'ai déjà observé des résultats analogues avec l'acide chlorhydrique étendu et avec l'acide sulfurique étendu; tandis que l'acide azotique étendu est enlevé par l'éther à l'eau en dose plus notable.

» En raison de ces propriétés, on peut doser par la méthode des deux dissolvants un acide organique, tel que l'acide acétique ou l'acide lévulique, susceptible d'être enlevé par l'éther à l'eau en dose considérable, même s'il est mélangé avec les acides phosphorique, chlorhydrique, sulfurique; à la condition, bien entendu, que l'on opère sur une liqueur étendue et renfermant un seul acide organique.

» Dans les cas de ce genre, on commence par agiter la liqueur avec son volume d'éther; on décante l'éther, puis on l'agite à son tour avec son volume d'eau (ou la moitié, selon les cas). Il est clair que c'est seulement dans le cours de cette seconde opération que l'on peut déterminer le coefficient de partage, l'acide minéral étant éliminé, ou sensiblement, par la première opération.

» Nous venons de définir le coefficient de partage entre l'eau et l'éther, relatif à l'acide phosphorique, par des liqueurs étendues. Mais nous avons observé, non sans surprise, que les choses se passent tout autrement avec l'acide phosphorique pur, ou très concentré.

» Si l'on opère avec un semblable acide phosphorique *liquide*, et si on l'agite avec son volume d'éther, ou davantage, les deux liqueurs se mélangent complètement, avec un vif dégagement de chaleur, qui fait bouillir et distiller l'éther; il se forme ainsi une véritable combinaison, peu stable d'ailleurs. On peut ajouter ensuite de l'éther en proportion quelconque, sans qu'il se sépare de l'eau. Si l'on ajoute au contraire de l'eau, par fractions successives, cette eau se dissout d'abord entièrement par l'agitation. Mais, à un certain moment, il se sépare une légère couche éthérée, riche cette fois en acide phosphorique et répondant à un coefficient de partage considérable, quoique non dosable avec précision, à cause de la faiblesse de la couche éthérée. Une nouvelle addition d'eau, en petite quantité, donne lieu à une nouvelle séparation d'une couche éthérée, plus notable et bien moins riche en acide, mais qui répondrait à un coefficient de partage très sensible, par exemple, soit $\frac{1}{20}$ dans une expérience.

» Une troisième addition d'eau détermine une troisième séparation

d'éther, de plus en plus pauvre en acide, et ainsi de suite ; jusqu'à ce que l'on soit revenu aux dilutions définies ci-dessus et au coefficient de partage normal.

» Les liqueurs successives ainsi obtenues ne sauraient être assimilées à de simples solutions aqueuses d'acide phosphorique. Ce sont en réalité des liquides complexes, renfermant à la fois de l'eau, de l'acide phosphorique et une combinaison spéciale d'acide phosphorique et d'éther, susceptible d'être décomposée progressivement, mais complètement, ou à peu près, par les additions successives de l'eau.

» Cette combinaison d'ailleurs n'est pas de l'ordre des composés éthyliques proprement dits. En effet, si l'on sature à froid le mélange d'éther et d'acide phosphorique par du carbonate de baryte précipité et humide, puis si l'on ajoute de l'eau et si l'on filtre, l'évaporation ne fournit que des traces d'éthylphosphate barytique.

» Ces faits ont été observés avec l'acide phosphorique normal. L'acide métaphosphorique, même pur, c'est-à-dire privé d'eau excédante, PHO^3 est complètement insoluble dans l'éther.

» Le Tableau suivant résume les résultats obtenus lors d'une expérience relative à la précipitation successive de l'éther par l'eau, dans un mélange d'acide phosphorique et d'éther, vers 22°.

» I. $PH^3O^4 = 15^{gr}$ + eau $= 2^{gr}$; $v = 10^{cc}$. — On ajoute 21^{cc} d'éther saturé d'eau, et l'on mélange peu à peu, en refroidissant le tout avec de l'eau. Le volume total, après agitation, est $28^{cc},8$. Il se sépare une mince couche éthérée ($0^{cc},2$ environ). Il y a une contraction de $2^{cc},2$.

» On ajoute encore $8^{cc},2$ d'éther, ce qui rend le liquide homogène, sous un volume de 37^{cc}. On y verse successivement 3^{cc} d'eau. Après agitation, la liqueur redevient homogène. Elle renferme maintenant : $PH^3O^4 = 15^{gr}$; eau $= 5^{gr}$; éther $= 29^{cc},2$, soit dans 1^{cc} : $PH^3O^4 = 0^{gr},375$.

» Rapports moléculaires : $PH^3O^4 + 1,82\,H^2O + 1,82\,C^4H^{10}O$.

» L'addition de 1^{cc} d'eau donne lieu à une séparation de $0^{cc},5$ d'éther : volume insuffisant pour les analyses. On ajoute encore 1^{cc} d'eau, ce qui produit une séparation totale de $4^{cc},6$ d'éther.

» A ce moment

1^{cc} de la couche aqueuse renferme : PH^3O^4....	$0^{gr},391$
1^{cc} de la couche éthérée....................	$0^{gr},0193$
Rapport ou coefficient de partage...........	$0^{gr},049$

» II. La liqueur aqueuse restante, après enlèvement de l'éther et après les prélèvements exigés par le dosage, occupait $31^{cc},6$; lesquels contenaient, d'après le calcul,

$$PH^3O^8 = 12^{gr},44 + \text{eau} = 6^{cc},1 + \text{éther} = 21^{cc},3.$$

» Rapports moléculaires : $PH^3O^4 + 2,65\,H^2O + 1,61\,C^4H^{10}O$.

» On ajoute 1cc d'eau. Il se sépare 4cc,0 d'éther.

1cc de la couche aqueuse renferme : PH^3O^4...	0gr,4506
1cc de la couche éthérée....................	0gr,0246
Coefficient de partage..................	0,054

» III. La liqueur aqueuse restante, après prélèvement, occupait 23cc,6; lesquels contenaient d'après le calcul,

$$PH^3O^8 = 10^{gr},72 + \text{eau} = 5^{cc},9 + \text{éther} = 14^{cc},3.$$

» Rapports moléculaires : $PH^3O^4 + 3,0H^2O + 1,24C^4H^{10}O$.

» On ajoute 1cc d'eau. Il se sépare 3cc,6 d'éther.

1cc de la couche aqueuse renferme : PH^3O^4...	0gr,4934
1cc de la couche éthérée	0gr,138
Coefficient de partage..................	0,028

» IV. La liqueur restante, après prélèvement, occupait 16cc,2; lesquels contenaient, d'après le calcul,

$$PH^3O^8 = 7^{gr},99 + \text{eau} = 5^{cc},5 + \text{éther} = 8^{cc},2.$$

» Rapports moléculaires : $PH^3O^4 + 3,74H^2O + 0,97C^4H^{10}O$.

» On ajoute 1cc d'eau. Il se sépare 3cc,4 d'éther.

1cc de la couche aqueuse renferme : PH^3O^4...	0gr,5775
1cc de la couche éthérée....................	0gr,0132
Coefficient de partage..................	0,023

» V. La liqueur aqueuse restante occupait 8cc,4; lesquels contenaient, d'après le calcul,

$$PH^3O^8 = 5^{gr},658 + \text{eau} = 4^{cc},3 + \text{éther} = 3^{cc},2.$$

» Rapports moléculaires : $PH^3O^4 + 7,5H^2O + 0,39C^4H^{10}O$.

» On ajoute 2cc d'eau. Il se sépare 1cc,8 d'éther.

1cc de la liqueur aqueuse renferme : PH^3O^4...	0gr,550
1cc de la liqueur éthérée....................	0gr,0030
Coefficient de partage........	0,006

» Le volume total de l'éther introduit étant 29cc,3, le volume isolé par les précipitations successives qui viennent d'être décrites représente 27cc,8 et la liqueur en contient encore 0cc,5 : en tout 28cc,3.

» La perte, soit 0cc,9, est minime, dans un essai de ce genre, après des manipulations aussi multipliées. Sa petitesse montre que l'éther n'avait, dans sa partie principale, contracté aucune combinaison stable.

» Les équilibres complexes qui se produisent dans de semblables systèmes répondraient à une fonction de quatre variables; au lieu de trois, qui

répondent au cas ordinaire. Ces équilibres se traduisent par la marche du coefficient de partage.

» Au début, ce coefficient semble passer par un maximum; puis il décroît, de façon à se rapprocher de plus en plus du faible coefficient observé avec l'eau pure.

» Dans la série qui vient d'être décrite, les liqueurs aqueuses deviennent de plus en plus riches en acide phosphorique, sauf la dernière, parce que le volume de l'eau ajoutée est plus petit que celui de l'éther précipité.

» Enfin, dans la dernière liqueur, la dose de l'acide phosphorique ($0^{gr},55$ pour 1^{cc}) n'est pas fort éloignée de la dose ($0^{gr},434$), pour laquelle le coefficient a pris sa valeur normale. Cette dernière liqueur est telle que 1^{cc} renferme $0^{gr},434$ $PH^3O^4 + 0^{gr},842$ eau; rapports pondéraux voisins de 1 : 2 : ce qui répond en molécules à $PH^3O^4 + 10,5H^2O$. On voit par là que la petitesse extrême du coefficient de partage de l'acide phosphorique entre l'eau et l'éther est généralement applicable dans les recherches analytiques, où l'on opère sur des liqueurs plus étendues. »

MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Marcellin Langlois** adresse, comme suite à ses précédentes Communications sur la Thermochimie, deux nouveaux Mémoires (Acides et Sels oxygénés, suite).

(Commissaires précédemment nommés : MM. Friedel, Sarrau, Potier.)

CORRESPONDANCE.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Sur les photographies lunaires offertes à l'Académie par M.* **Weinek**, *directeur de l'observatoire de Prague*. Note présentée par M. Lœwy.

« On sait que, depuis plusieurs années, le Dr Weinek a entrepris de reproduire, sous une forme très maniable et très avantageuse pour l'étude, les clichés de la Lune, successivement obtenus à l'observatoire Lick et à l'Observatoire de Paris. Plusieurs fois déjà, nous avons eu occasion de

mettre sous les yeux de l'Académie d'importantes collections d'agrandissements sur papier, exécutés avec une très grande habileté par le Dr Weinek et qui lui ont permis de signaler de nombreux objets qui ont échappé à l'attention des sélénographes.

» La série que nous avons aujourd'hui entre les mains marque encore un progrès nouveau réalisé dans cette voie. On remarquera, en effet, que la netteté des bords des images est, cette fois, presque égale à celle du centre. Quelques-uns des sujets représentés sont empruntés aux clichés de l'observatoire de Lick, mais le plus grand nombre sont des agrandissements partiels de deux clichés obtenus à l'Observatoire de Paris le 5 et le 6 mars 1895.

» Sans doute dans le but de conserver à son œuvre un caractère d'unité, le Dr Weinek a continué à se servir du procédé d'impression photogénique sur papier aux sels d'argent. Cette méthode laborieuse, appliquée dans certaines conditions, assure d'ailleurs une finesse extrême et permet de reproduire non seulement les détails les plus ténus enregistrés sur l'épreuve originale, mais aussi le grain de la couche sensible. La dimension des feuilles a été limitée à 24^{cm} sur 30^{cm}, et l'amplification choisie varie entre 20 fois et 24 fois, donnant ainsi au disque lunaire entier un diamètre de 3^{m} à 4^{m}. Chaque région n'embrasse, par suite, qu'une région assez restreinte : cette circonstance, préjudiciable pour certaines recherches spéciales, n'est pas sans avantage au point de vue de l'effet artistique, en permettant d'isoler certaines grandes formations lunaires et concentrer sur elles l'attention du spectateur.

» On en jugera par les agrandissements qui représentent Platon, Copernic, Longomontanus, Clavius. Ce dernier cirque est bien visible à la fois sur les clichés des 5 et 6 mars; la comparaison des deux épreuves est très instructive en montrant comment se modifie en vingt-quatre heures l'éclairement d'un paysage lunaire et en facilitant l'interprétation correcte du relief. D'autres épreuves montrent la curieuse terrasse rectiligne connue sous le nom de *mur droit* et le système de fissures concentriques et parallèles formé au voisinage d'Hippalus.

» Le choix judicieux fait par le Dr Weinek permet ainsi de passer en revue des cirques d'aspect très varié, depuis les fosses profondes avec montagne centrale, comme Tycho, jusqu'aux enceintes submergées telles que Guéricke dont le rempart à demi effacé subsiste seul pendant que la dépression intérieure a disparu. »

PHYSIQUE. — *Rôle du diélectrique dans la décharge par les rayons de Röntgen.* Note de M. **Jean Perrin**, présentée par M. Mascart.

« En étudiant la décharge d'un corps électrisé par les rayons de Röntgen, on peut y dégager un phénomène qui précise le rôle du diélectrique environnant. J'ai déjà publié sur ce point quelques résultats qualitatifs; après les avoir résumés, j'aborderai ici l'étude quantitative de ce phénomène.

» I. Il est facile de vérifier que les rayons X peuvent décharger en quelques secondes un corps électrisé, *sans même effleurer ce corps*, et simplement en traversant le milieu gazeux qui l'environne. Il faut donc ne laisser pénétrer les rayons que dans la région qu'on veut étudier.

» Cette précaution prise, on arrive assez vite à voir que *les tubes de force rencontrés par les rayons* X *se comportent comme des conducteurs*, pourvu qu'ils soient situés dans un gaz.

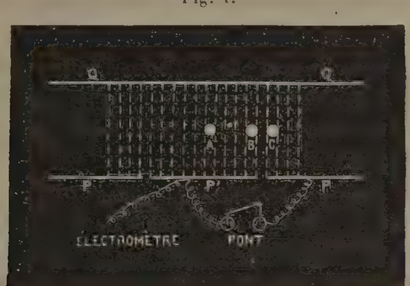
» Par suite, un corps électrisé, situé dans une atmosphère *en repos*, se décharge si quelques-uns des tubes de force qu'il émet sont rencontrés par les rayons.

» De même, un conducteur isolé, sans charge initiale, mais placé dans un champ électrique, se charge lorsque des rayons coupent les tubes de force qui en émanent.

» Je rappellerai seulement une des expériences qui justifient ces conclusions :

» Une plaque rectangulaire P′ découpée dans l'une des armatures d'un condensa-

Fig. 1.



teur PQ est liée à l'aiguille d'un électromètre. Au début de l'expérience, elle est aussi liée au reste de l'armature P qui joue ainsi le rôle d'anneau de garde.

» On charge le condensateur; on coupe la communication entre P′ et P et l'on fait passer les rayons, *qui ne touchent aucune des armatures,* distantes de $0^m,05$.

» L'action est énergique lorsque les rayons, supposés perpendiculaires au plan de la figure, passent en A; elle reste sensiblement la même quand ils passent en B; elle devient pratiquement nulle quand ils passent en C.

» Or la distance BC est à peu près égale à la largeur du faisceau de rayons, soit environ $0^m,01$. Tout ce qui serait dû à la convection et à la diffusion du gaz ne peut donc sensiblement changer quand ce faisceau, au lieu de passer en B, passe en C; mais, dans ce dernier cas, les tubes de force émanés de la plaque P′ ont cessé d'être rencontrés.

» II. Pour expliquer le rôle des tubes de force, il suffira de supposer que les rayons X dissocient certaines molécules du diélectrique où ils pénètrent, libérant ainsi des ions positifs et des ions négatifs. S'il existe un champ électrique, les ions positifs sont sollicités dans la direction du champ et les ions négatifs en sens contraire; si, de plus, le milieu est gazeux, les deux systèmes d'ions peuvent filtrer au travers l'un de l'autre, toujours dans la direction de la force et, par suite, le long des tubes de force. Ils cheminent ainsi jusqu'à ce qu'ils rencontrent les charges qui terminent ces tubes, ou jusqu'à ce qu'ils soient arrêtés mécaniquement, par exemple par un obstacle rigide. L'électricité pourrait ainsi traverser les gaz par un procédé nettement différent de l'électrolyse ordinaire.

» Il ne paraît pas nécessaire que le champ préexiste; il suffira de le faire agir avant que les molécules dissociées aient eu le temps de se reformer. On s'explique ainsi comment J.-J. Thomson et Röntgen ont pu décharger des corps électrisés en faisant passer sur ces corps de l'air d'abord traversé par les rayons. D'une manière générale, les rayons fourniraient le travail nécessaire à la séparation des ions, et le champ électrique le travail nécessaire à leur transport.

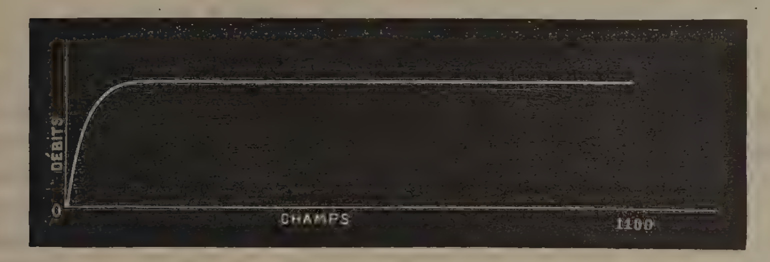
» III. L'électricité qui traverse le gaz sous l'influence du champ serait, d'après cette hypothèse, au plus égale à la quantité d'électricité neutre dissociée par les rayons. Et, en effet, l'expérience prouve qu'il existe un débit maximum indépendant du champ.

» J'ai employé, pour m'en assurer, le condensateur P, Q déjà décrit : la distance des armatures a varié de 1 à 10^{cm} et leur différence de potentiel de 2 à 220 volts. Le champ a donc varié dans le rapport de 1 à 1100.

» En portant la valeur du champ en abscisse et le débit correspondant en ordonnées, j'ai obtenu la courbe suivante, qui montre clairement qu'un débit maximum est très rapidement atteint.

» On peut retrouver ce résultat par une méthode de zéro qui élimine l'influence des variations du tube de Crookes. Il suffit d'opposer sur un même électromètre deux condensateurs identiques PQ, $P_1 Q_1$, traversés par un même rayon, mais où les plaques P_1, P'_1, liées à l'aiguille, sont chargées d'électricités contraires, en sorte que l'aiguille reste au zéro si le débit total est nul. J'ai constaté ainsi que le débit variait de moins que $\frac{1}{200}$ quand le champ varie de 350 à 1100.

Fig. 2.



» C'est ce débit maximum qui, dans l'hypothèse énoncée, donne la quantité d'électricité neutre dissociée par les rayons.

» IV. J'ai cherché comment varie ce débit maximum suivant la distance à la source et le volume intéressé par les rayons.

» En envoyant dans le condensateur PQ des cônes de rayons d'angles solides 1, 2, 3, 4, j'ai obtenu des débits proportionnels à 1, 2, 3, 4.

» De même, en utilisant sur un même cône de rayons des longueurs proportionnelles à 1, 2, 3, j'ai obtenu des débits proportionnels à 1, 2, 3.

» La quantité d'électricité neutre dissociée par les rayons à l'intérieur d'une couche sphérique mince, centrée sur la source d'émission, est donc indépendante du rayon de cette couche et proportionnelle à son épaisseur.

» Cette loi, analogue à la loi des inverses des carrés des distances, donne un sens à la définition suivante :

» *La quantité de rayons* X radiée à l'intérieur d'un cône ayant la source pour sommet est proportionnelle à la quantité d'électricité dissociée dans ce cône par unité de longueur, dans un gaz donné, à une pression et à une température données. La définition de l'*éclat* dans une direction donnée est alors immédiate.

» V. Cette définition n'est acceptable que si les rayons s'affaiblissent très peu sur le parcours utilisé. Pour voir dans quelle mesure on peut négliger l'absorption, j'ai opposé sur un même électromètre deux conden-

sateurs identiques, traversés par le même faisceau de rayons, mais distants de 25^{cm}. Le débit dans le deuxième condensateur s'est trouvé plus faible d'environ $\frac{1}{25}$. Cet affaiblissement est probablement dû à l'absorption par le milieu ([1]). »

ÉLECTRICITÉ. — *La photographie à l'intérieur du tube de Crookes.* Note de M. G. DE METZ, présentée par M. H. Poincaré.

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie de nouvelles photographies que j'ai obtenues à l'intérieur du tube de Crookes par la méthode indiquée dans ma première Note (*Comptes rendus*, t. CXXII, p. 880; 20 avril 1896). Elles nous montrent déjà mieux la ressemblance entre les rayons cathodiques et les rayons de Röntgen, en ce qui concerne leurs propriétés photographiques. Cette fois, nous avons devant nous un Tableau comparatif, et nous apprenons que la répartition des clairs et des ombres est à peu près du même ordre sur le cliché fait par les rayons X, et sur le cliché obtenu à l'intérieur du tube à décharge; pourtant, nous avons soumis à l'épreuve des corps différents, travaillés en forme de petites bandes, à savoir :

	mm		mm
Aluminium épais de.....	0,90	Carton noir épais de......	1,20
Spath d'Islande..........	1,30	Plomb................	1,35
Verre ordinaire...........	1,56	Bois d'acajou..........	0,93
Mica...................	1,30	Caoutchouc durci........	1,15

» Si nous voulons maintenant ranger ces corps dans l'ordre décroissant, d'après leur perméabilité par les rayons cathodiques et par les rayons X, nous arrivons alors à la liste suivante :

Pour les rayons cathodiques.	Pour les rayons de Röntgen.
Bois d'acajou.	Bois d'acajou.
Caoutchouc durci.	Carton de Bristol.
Carton de Bristol.	Caoutchouc durci.
Aluminium.	Aluminium.
Verre ordinaire.	Verre ordinaire.
Plomb.	Mica.
Mica.	Spath d'Islande.
Spath d'Islande.	Plomb.

([1]) Travail fait au laboratoire de Physique de l'École Normale.

» L'identité n'est pas parfaite, et il faut s'en rendre compte. C'est le plomb qui a trop changé de place.

» Mais il suffit d'examiner ses contours diffus sur la photographie faite à l'intérieur du tube, pour s'expliquer cette exception apparente. Nous voyons, en effet, que les bords du carton et du bois d'acajou empiètent sur ceux du plomb, en passant par des pénombres; ils ne sont pas aussi tranchants que sur la photographie voisine de Röntgen. Mais ce n'est pas tout. En étudiant attentivement les deux photographies, nous remarquons, en outre, que la bande de plomb nous paraît plus étroite (1^{mm}) qu'elle ne l'est en réalité (2^{mm}), tandis que c'est le contraire qui a lieu pour la bande de carton, qui atteint 4^{mm} de largeur sur ses $2^{mm},25$ effectifs. La même déformation s'observe au voisinage des bandes de mica et de carton. D'après ces remarques, on comprend combien il est difficile de parvenir à l'identité voulue des deux listes.

» Il semble que ce genre de déformation se répète, en général, au voisinage de deux corps dont l'un est facilement perméable par les rayons cathodiques, tandis que l'autre l'est moins. Je l'ai observé encore, par exemple, au voisinage d'une plaque de tourmaline et d'un prisme en bois d'aune et en caoutchouc : c'est à peine si l'on trouve les traces du prisme sur la photographie, tant il est perméable, mais la ligne droite de la tourmaline est altérée, surtout à droite, vers la base du prisme.

» On dirait qu'il s'agit ici d'une espèce d'émission intérieure du carton, du bois d'acajou et du bois d'aune, d'une sorte de fluorescence.

» Après ces expériences, j'ai tenté de résoudre la question, analogue à celle qui a paru si intéressante pour les rayons X, si les rayons cathodiques se polarisent ou non? Plusieurs expériences m'ont montré que, également sous ce rapport, les rayons cathodiques ne se distinguent en rien des rayons X : ils ne se polarisent pas. On peut observer des traces de polarisation, mais excessivement faibles, en ayant recours à la méthode du renforcement photographique des clichés et de leur superposition. Je me propose de revenir sur ce sujet avec plus de détails dans une Note spéciale.

» En terminant cette Communication, je me permets de rappeler, pour éviter tout malentendu, que les rayons cathodiques dans toutes mes expériences ne traversent qu'un couvercle en carton mince, avant d'atteindre les pellicules sensibles; celui-ci étant indispensable pour protéger les pellicules contre la lumière ordinaire. Le platine et l'aluminium, dont fait mention M. H. Poincaré à propos de ma première Note, m'ont seulement servi dans une expérience. »

Observations au sujet de la Communication précédente;
par M. H. Poincaré.

« Il y aurait lieu, pour interpréter cette expérience, de vérifier si le carton frappé par les rayons cathodiques émet, comme d'autres corps, des rayons X.

» Il faudrait également répéter l'expérience en réservant un plus grand intervalle entre les lames absorbantes et en faisant varier cet intervalle. En effet, les rayons X émis par ces lames et envoyés dans toutes les directions troublent les phénomènes et expliquent sans doute les divergences signalées par M. de Metz. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur les principes de la digestion végétale.* Note de M. V. Poulet, présentée par M. Arm. Gautier.

« Si l'on prend le chevelu mondé et lavé des racines d'un certain nombre de plantes monocotylédonées ou dicotylédonées, en pleine végétation, qu'on le pulvérise et qu'on le traite, dans un appareil à déplacement, par l'eau distillée froide ou chaude, on obtient, par évaporation de la liqueur, un extrait de composition assez variable, dont il sera question plus loin, et qui ne renferme pas trace de fer.

» Vient-on à reprendre par de l'eau acidulée, par exemple avec de l'acide chlorhydrique, la pulpe préalablement épuisée par l'eau pure, il en résulte un liquide clair, ambré, qui donne lieu aux réactions suivantes :

» Ce liquide étant concentré par l'évaporation, on y produit, par l'addition de l'ammoniaque, de la potasse ou de la soude, un abondant précipité blanc verdâtre, qui n'est autre chose que de l'oxyde ferreux. En effet, redissous par l'acide chlorhydrique et traité par le cyanure de potassium et de fer, il engendre du bleu de Prusse. Le même précipité filtré, lavé et bien desséché, pesait jusqu'à $0^{gr},6$, correspondant à 20^{gr} environ de chevelu.

» Avec quel acide l'oxyde ferreux se trouve-t-il combiné dans le chevelu? Voici les réactions fournies par la solution précédente :

» 1° Neutralisée par l'ammoniaque et soumise à l'action du chlorure de calcium, elle donne un précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique. Après l'avoir recueilli et lavé, si l'on décompose ce précipité par l'acide sulfurique et qu'on abandonne le produit à l'évaporation spontanée, on obtient une cristallisation à saveur très acide,

en forme de couronne sur les bords. On enlève le liquide restant, et l'on redissout dans un peu d'eau distillée les cristaux formés. On constate alors qu'il s'y produit un précipité blanc par le tartrate de potasse, ou par l'acétate de potasse, même additionné d'acide acétique.

» 2° Le précipité par le chlorure de calcium, soluble dans l'acide chlorhydrique, est reprécipité par l'ammoniaque, non pas immédiatement, mais au bout d'un certain temps.

» 3° La solution résultant du traitement par l'acide chlorhydrique dilué, neutralisée par l'ammoniaque et traitée par le sulfate de calcium, donne lieu, au bout de dix à quinze minutes, à la formation d'un précipité cristallin.

» 4° La même solution est précipitée par l'eau de chaux; le précipité se redissout dans le chlorure d'ammonium.

» 5° Par le chlorure de potassium, il s'y produit un précipité blanc.

» A ces divers caractères, on reconnaît l'acide tartrique. Le chevelu des racines des plantes renferme donc du tartrate ferreux en quantité notable, au moment de la végétation. Je pense que tel est le principe essentiel de leur digestion. Il y aurait donc analogie entre cette fonction de la plante et celle de l'animal. J'ai trouvé, en effet, que le suc gastrique normal renferme du fer à l'état de peptonate acide de protoxyde. La base est la même chez les animaux et chez les plantes, l'acide seul diffère.

» L'extrait aqueux du chevelu des racines, suffisamment concentré, offre quelquefois une réaction faiblement acide, d'autres fois il est neutre.

» Traité par le carbonate de potasse, il forme un léger précipité brunâtre, nullement ferrugineux. Quant à la liqueur alcaline, si on la met en contact avec la solution de sulfate de cuivre, elle fournit souvent un abondant précipité bleu caillebotté. Celui-ci se redissout en grande partie par la potasse caustique; en tous cas, il perd alors son aspect caillebotté et prend la teinte violette caractéristique des albuminoïdes.

» La neutralisation reproduit le précipité. Il s'agit donc ici de *caséine végétale*.

» Parmi les autres substances que renferme le même extrait aqueux, il faut citer la glycose, qui s'y trouve toujours en notable proportion (analyse par la liqueur de Fehling, par le sous-nitrate de bismuth).

» L'extrait aqueux du chevelu des racines, même s'il offre une réaction acide, n'attaque point le marbre. Ce ne sont donc point les principes qu'il contient qui sont la cause du phénomène bien connu, de l'attaque du marbre par les extrémités des racines, pendant la végétation. Ce n'est pas davantage l'acide du tartrate de fer que le chevelu renferme; car ce sel est neutre et, s'il était acide, on le trouverait dans l'extrait aqueux, ce qui n'a pas lieu.

» Le fer est donc indispensable à la plante, étant le principe de sa digestion radiculaire.

» Ceci confirme les observations faites, il y a quelques années, par MM. A. Gautier et R. Drouin; dans leurs recherches sur l'assimilation de l'azote par le sol et les végétaux, ils font soigneusement remarquer que les graines semées dans un sol fertile, mais absolument dénué de fer, lèvent à peine, puis s'étiolent, tandis qu'elles prospèrent dans les mêmes sols auxquels on ajoute des sels de fer ([1]). De là vient aussi que quelques agronomes (parmi lesquels je citerai M. de Belenet) ont préconisé l'usage des engrais ferrugineux.

» On sait enfin, par les recherches de M. A. Gautier sur la chlorophylle cristallisée, que celle-ci ne renferme pas trace de fer. Cependant chacun connaît l'effet remarquable d'un amendement ferrugineux sur les plantes étiolées. C'est que, si le rôle du fer n'est pas de contribuer directement à la constitution de la chlorophylle, il y participe indirectement et en favorise la production, étant un agent nécessaire au développement normal de la plante.

» L'analyse d'une terre n'est pas à la portée de la majorité des agriculteurs; mais ceux-ci pourront se rendre compte de sa composition au point de vue de la proportion de l'élément ferrugineux, en procédant comme ils ont l'habitude de le faire pour les autres éléments de l'engrais complet. En comparant les produits de deux parcelles placées dans les mêmes conditions, l'une avec addition de sels de fer, l'autre sans addition, ils verront dès la première récolte si le sol a besoin d'un supplément de l'élément ferrugineux. Au cas où le fer ferait défaut, on pourrait recourir à des arrosages avec une solution de sulfate de fer, additionnée de carbonate de soude dans des proportions convenables. L'absorption du carbonate ferreux qui résulte de la combinaison précédente se fera beaucoup plus facilement et plus vite que celle des sesquioxydes renfermés dans les produits naturels. »

MICROBIOLOGIE. — *Sur une nouvelle propriété du corpuscule* (Microsporidium) *de la pébrine.* Note de M. **J.-M. Krassilschtchik.**

« Au cours de mes études sur les microbes des vers à soie sains ou malades, que j'ai résumées ailleurs, j'ai eu l'occasion de m'occuper de la

([1]) *Comptes rendus*, 1888.

pébrine. Je veux signaler aujourd'hui un fait nouveau qui me paraît intéressant, aussi bien au point de vue de la Biologie générale qu'au point de vue des applications possibles.

» On sait, depuis les mémorables travaux de Pasteur, que les corpuscules vieillis de la pébrine sont incapables de provoquer cette maladie chez les vers à soie. J'ai trouvé, par un procédé fort simple, le moyen de rendre à ces corpuscules leur activité et leur virulence. Je fais avaler à des moineaux communs (*fringilla domestica*) des papillons corpusculeux, conservés de l'année précédente. Les papillons sont broyés dans un mortier avec un peu d'eau, dans laquelle j'imbibe des morceaux de pain blanc; les moineaux sont nourris avec ce pain : dès le troisième jour de ce régime, leurs excréments contiennent des germes actifs de la pébrine. Si l'on fait avaler à des vers à soie des feuilles de mûrier salies par les *excréments frais* de ces moineaux, les vers contractent la pébrine, avec tous ses caractères les plus nets.

» Au contraire, avec les *excréments desséchés*, on ne réussit pas à provoquer la pébrine, mais on détermine facilement la flacherie (*streptococcus Pastorianus*) et la grasserie (*micrococcus lardarius*), ou même simultanément les deux maladies, si les papillons contenaient les microbes qui leur correspondent. (Très fréquemment, ces deux bactéries sont, en effet, associées aux corpuscules de la pébrine.)

» Les faits montrent que. dans les conditions naturelles, les oiseaux doivent contribuer beaucoup à la propagation de la pébrine, d'une année à l'autre. Leur intervention est pour ainsi dire indispensable pour rajeunir les corpuscules devenus inactifs dans le corps des insectes morts à la saison précédente.

» D'autre part, je suis porté à croire que les oiseaux, ou du moins les moineaux, ne sont pas eux-mêmes indifférents à la pébrine; un de ces moineaux, à qui je fis manger de vieux corpuscules pendant quinze jours, mourut, tandis que des moineaux témoins, nourris durant le même temps avec du pain blanc pur, restèrent en parfaite santé.

» Il me paraît évident que, dès à présent, l'intervention des oiseaux pourrait être utilisée pour propager artificiellement la pébrine parmi les insectes nuisibles pour lesquels elle est mortelle.

» Les reptiles semblent jouer le même rôle. »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la fécondation hétérogamique d'une algue phéosporée.* Note de M. C. SAUVAGEAU, présentée par M. L. Guignard.

« La reproduction des Phéosporées, et les véritables affinités de ces plantes, sont beaucoup moins connues qu'on ne le croit généralement d'après les livres classiques : j'ai montré récemment ([1]) combien sont nombreuses les lacunes de nos connaissances à leur sujet. En effet, la fécondation hétérogamique des Tiloptéridées, bien que très probable, n'a pas encore été observée, et cependant Thuret a décrit les éléments reproducteurs du *Tilopteris* depuis plus de quarante ans. Celle des Cutlériées, entrevue ou observée par plusieurs auteurs, laisse encore subsister des contradictions et des lacunes dans son histoire. Quant aux autres Phéosporées, d'après une étude de M. Berthold, qui a porté sur deux espèces et dont les résultats n'ont pu être vérifiés depuis, on les considère comme isogames par les éléments qui s'échappent des sporanges pluriloculaires.

» Parmi ces Phéosporées, il existe cependant quelques *Ectocarpus* qui, en outre des sporanges pluriloculaires, possèdent des anthéridies décrites pour la première fois, en 1878, dans les *Études phycologiques*. M. Bornet a insisté sur cette question en 1891, en décrivant à nouveau et en figurant ces organes et les éléments qui en sortent chez l'*Ectocarpus secundus*, pour montrer qu'il y aurait un intérêt capital à fixer leur rôle respectif. L'*Ect. secundus* se rencontre souvent muni seulement de sporanges pluriloculaires, et, l'an dernier, je l'ai récolté pourvu d'anthéridies, mais pendant trop peu de temps pour réussir à élucider la question. J'ai été plus heureux cette année et j'ai suivi la fécondation, qui est hétérogame.

» L'*Ect. secundus* croît à Guéthary sur le *Saccorhiza bulbosa*. La coloration orangée des anthéridies permet, à un faible grossissement, de les distinguer facilement des sporanges pluriloculaires d'un brun foncé. On place en cellule Van Tieghem quelques ramules de plantes fraîchement recueillies, portant des sporanges, et, autant que possible, un plus grand nombre d'anthéridies. La déhiscence est simultanée et ne commence guère avant 9^h du matin. La grande différence de taille entre les zoospores,

---

([1]) C. SAUVAGEAU, *Remarques sur la reproduction des Phéosporées, et en particulier des* Ectocarpus (*Annales des Sciences naturelles, Botanique,* 1896).

ou oosphères, et les anthérozoïdes, rend toute confusion impossible. Aussi longtemps que les éléments mâles et femelles sont mobiles, on ne remarque aucune affinité entre eux. Lorsqu'une oosphère doit se fixer, elle se rapproche généralement davantage du bord de la goutte suspendue, et agite ses cils presque sans changer de place; aussitôt, plusieurs des anthérozoïdes qui nageaient rapidement aux alentours (généralement trois ou quatre) s'en rapprochent vivement et s'agitent contre elle en la touchant par leur cil antérieur. Bientôt, le cil antérieur de l'oosphère est rétracté; celle-ci tend à s'arrondir en diminuant de longueur; au moment où la partie antérieure incolore est encore un peu visible, l'un des anthérozoïdes s'applique contre l'oosphère par toute sa face qui porte les cils, et, en quelques secondes, se fusionne complètement avec elle; la portion de l'anthérozoïde qui porte le point rouge pénètre toujours la dernière dans l'oosphère. J'ai toujours vu la fécondation s'opérer dans la région colorée de l'oosphère, jamais dans celle qui correspondait autrefois au bec antérieur, et c'est là une différence avec les *Cutleria*. Aussitôt après, l'œuf s'arrondit, les chromatophores se répartissent uniformément. Cet état dure peu de temps, car l'œuf s'allonge en s'aplatissant contre la lamelle, se courbe généralement et reste arrondi aux deux bouts. Les chromatophores sont alors plus distincts, et les deux points rouges occupent des positions quelconques dans la masse. Quelques heures après, la germination est commencée, cet œuf poussant dans son prolongement un tube de germination plus étroit.

» Sur des préparations favorables, cette fécondation hétérogamique peut être observée un grand nombre de fois. Cependant, sur d'autres préparations, et par suite de conditions que je n'ai pas encore su déterminer, la fécondation n'a pas lieu. Les oosphères non fécondées se comportent comme celles des cultures dans lesquelles on n'a pas placé d'anthéridies; elles s'arrondissent et ne prennent pas ensuite la forme cylindrique dite plus haut. Elles peuvent aussi germer, mais présentent des phénomènes particuliers sur lesquels j'insisterai ultérieurement.

» Il devient donc nécessaire de modifier la classification des Phéosporées. Dans mon Mémoire cité précédemment, je disais, après M. Bornet, que leur classification actuelle, en plaçant aux deux extrémités du groupe les Ectocarpées d'une part, les Tiloptéridées et les Cutlériées d'autre part, en masque les affinités réelles. L'hétérogamie de l'*Ectocarpus secundus,* qui existe probablement aussi chez les autres espèces munies d'anthéridies, vient donner raison à cette manière de voir. »

M. L. Lecercle adresse une Note intitulée : « Modification dans l'élimination des phosphates, sous l'influence des rayons Röntgen ».

D'expériences faites sur des lapins, il résulterait que l'action des rayons Röntgen, poursuivie pendant trois jours, aurait pour effet d'augmenter l'élimination des phosphates par les urines. Cette augmentation paraît se poursuivre deux jours après l'expérience, et l'élimination revient ensuite au taux normal.

M. A. Noury adresse une Note relative à une « Nouvelle Théorie de Dynamique générale ».

La séance est levée à 3 heures trois quarts. J. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 10 aout 1896.

Bulletin des Sciences mathématiques, rédigé par MM. Gaston Darboux et Jules Tannery. Tome XX. Août 1896. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1 fasc. in-8°.

Bulletin mensuel du Bureau central météorologique de France, publié par M. E. Mascart, Directeur du Bureau central météorologique. Année 1896. N° 5. Mai 1896. Paris, Gauthier-Villars et fils; 1 fasc. in-4°.

Manuel clinique de l'analyse des urines, par M. P. Yvon, Pharmacien de 1re classe, ancien Interne des hôpitaux. Paris, Oct. Doin, 1896; 1 vol. in-18. (Présenté par M. Guyon). Renvoyé au concours Montyon (Médecine et Chirurgie).

Bulletin de la Société astronomique de France et Revue mensuelle d'Astronomie, de Météorologie et de Physique du Globe. Août 1896. Paris; 1 fasc. in-8°.

La Tribune médicale. Revue française de Médecine. Rédacteur en chef : M. J.-V. Laborde, Membre de l'Académie de Médecine, etc. 5 août 1896; 1 fasc. gr. in-8°.

Journal du Ciel, couronné par l'Académie des Sciences. *Bulletin de la*

Société d'Astronomie. Notions populaires d'Astronomie pratique. Directeur : M. Joseph Vinot. Mayenne, E. Soudée.

Missouri botanical garden seventh annual Report. Saint-Louis, Mo., 1896; 1 vol. gr. in-8°.

Sitzungsberichte der Königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften. Mathematisch naturwissenschaftliche Classe. 1895, I et II; 2 vol. gr. in-8°.